



TITLE:

光合成系における分子間電子移動
(III. 局在中心と無輻射遷移, 強結合
電子・格子系の動的物性, 科研費研
究会報告)

AUTHOR(S):

右衛門佐, 重雄

CITATION:

右衛門佐, 重雄. 光合成系における分子間電子移動(III. 局在中心と無輻射遷移, 強結合電子・格子系の動的物性, 科研費研究会報告). 物性研究 1982, 38(2): A35-A37

ISSUE DATE:

1982-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90600>

RIGHT:

光合成系における分子間電子移動

名古屋大学理学部 石衛門佐 重雄

光合成系では供与体と受容体分子はかなりの距離(0.5~1.0 nm)はなれているので、実験的に報告されている電子移動の緩和時間は分子振動の周期よりずっと長い。それで光合成系における電子移動は非断熱的なトンネル反応であると推測される。光合成系の電子移動でトンネル効果の考えは、1966年 DeVault と Chance¹⁾ によって提案された。彼等はクロマケウムウケトクローム酸化の観測で電子移動速度が300Kから90Kに温度が下ると減りなが、90K以下で温度によらず一定であることを見出した。この実験は生体系における電子移動の理論的研究を大いに刺激した。1974年、Hopfield²⁾ は電子移動における分子振動の重要性をとり上げ、励起エネルギー移動における Förster 理論との類似でドナー分子からの電子のひきぬき及びアクセプター分子への電子のよしみに関するスペクトル関数を考え、半古典的取扱いで、移動速度をこれらのスペクトル関数の重なりとして表式した。1976年 Jortner³⁾ はこの問題を量子力学的に取扱った。彼の理論は Kestner-Logan-Jortner の“極性溶媒における電子移動反応”についての論文⁴⁾ にもとづいている。全系に対する彼等のハミルトニアンは次のように表される；

$$H = H_{ea} + V_{eb} + T_n = H_{eb} + V_{ea} + T_n \quad (1)$$

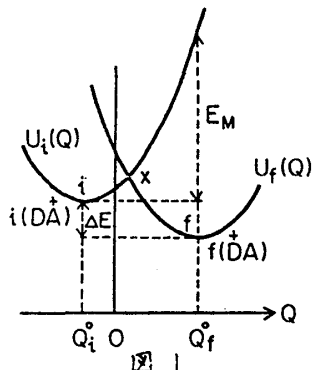
ここで、a と b は2つの ionic centers を、e は移動する電子を表わしている。V_{ea}, V_{eb} は電子と reduce ions の相互作用を表わし、T_n は全系の核運動エネルギーの演算子を表わしている。先づ次の方程式によって2つの orthonormal sets を定義し、

$$H_{ea} \psi_{ai} = \epsilon_{ai} \psi_{ai}, \quad H_{eb} \psi_{bj} = \epsilon_{bj} \psi_{bj} \quad (2)$$

それぞれの最底の電子状態； $\psi_a (\equiv \psi_{a0})$, $\psi_b (\equiv \psi_{b0})$ を用いて、全系の時間依存の波動関数を

$$\Psi(r, Q, t) = \chi_a(Q, t) \psi_a(r, Q) + \chi_b(Q, t) \psi_b(r, Q) \quad (3)$$

で表わした。いま電子移動(cyt)(D) + (cyt)(P) におけるはじめと終りの電子配置を DA と DA' とあらわし、これらの電子配置に対応する断熱ポテンシャルを図1のように表わすとき、彼等の取扱いは、2つの



極小をもった断熱ポテンシャル曲面 ix_f を一つの基底状態の断熱ポテンシャルとみなし、全系の任意の状態 $\Psi(r, q, t)$ を U_i に対応する vibronic state と U_f に対応する vibronic state との resonance 状態とみなし、 U_i 領域にあった波束が U_f 領域にしみだしていく確率を求めて電子移動の速さとしたことに相当している。このようにして彼は Hopfield と同様の表式を与えた。一般に状態の遷移を記述する Fermi golden rule からすれば、初めと終りの状態は一つの共通の unperturbed Hamiltonian の固有

関数によって定義されており、energy balance の条件は、その非摂動ハミルトニアン の固有値の間で保たれる。そして遷移のマトリックス要素はエルミチックな摂動演算子で構成されるが、彼等の取扱いは普通の摂動計算のスキームとは異なり、これらの条件が満たされていない。さて、彼等のように、図1における ix_f は一つの基底電子状態の断熱ポテンシャルとみなせるであろうか。全系のハミルトニアンからすれば、i と f は異なる電子配置 DA, DA' をもった独立な電子状態で、 U_i , U_f はそれぞれこのような独立な電子状態に対応する断熱ポテンシャルであるとみることができる。このような見地が

らすれば、Donor から Acceptor への電子移動は断熱ポテンシャル U_i で表わされる一つ。(励起)電子状態から U_f で表わされる(基底)電子状態への無輻射緩和過程であるとみなせる。そこで全系のハミルトニアンによって、始めと終りの電子配置に相当する独立な2つの vibronic states ψ_{in}, ψ_{fn} とそれぞれに対応する断熱ポテンシャル $U_i(q), U_f(q)$ が求められたとすれば、電子移動は非断熱演算子 L を摂動とする非断熱多重フォノン緩和過程 $\psi_{in} \rightarrow \psi_{fn}$ とみられる。このような見地からすれば光合成系における電子移動速度は次式で与えられる。⁵⁾

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \text{Av}(n) \sum_{n'} |\langle \psi_{fn} | L | \psi_{in} \rangle|^2 \delta(E_{fn} - E_{in}) \quad (4)$$

一般に non-adiabatic transition の generating function による取扱いは Kubo-Toyozawa⁶⁾ らによって与えられている。(4) 式の計算は、エネルギー保存の条件

$$\sum_{\mu} \hbar \omega_{\mu} (n'_{\mu} - n_{\mu}) = \Delta E = p \hbar \bar{\omega} \quad (5)$$

の下で次のような式を計算することになる。

$$W = \frac{2\pi}{\hbar \bar{\omega}} \text{Av}(n) \sum_{(n')} \left\{ \sum_{\mu} |L_{\mu}|^2 \frac{|\langle n'_{\mu} | \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} | n_{\mu} \rangle|^2}{|\langle n'_{\mu} | n_{\mu} \rangle|^2} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} L_{\mu} L_{\nu}^* \frac{\langle n'_{\mu} | \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} | n_{\mu} \rangle \langle n'_{\nu} | \frac{\partial}{\partial q_{\nu}} | n_{\nu} \rangle}{\langle n'_{\mu} | n_{\mu} \rangle \langle n'_{\nu} | n_{\nu} \rangle} \right\} \prod_{\lambda} |\langle n'_{\lambda} | n_{\lambda} \rangle|^2. \quad (6)$$

ここで、Krivogloz⁷⁾ の Polynomials による generating function の方法を用いると、(4) は次の積分計算に帰着する。

$$W = \frac{1}{i \hbar \bar{\omega}} \text{Av}(n) \oint_C \frac{G(z)}{z^{p+1}} dz \quad (7)$$

normal frequency の分散を無視すると ($\omega_{\mu} = \bar{\omega}$)、遷移確率は温度の関数として次式で与えられる。

$$W(\bar{n}, S, p) = \frac{\pi \bar{\omega}}{\Delta W^2} \exp[-S(2\bar{n}+1)] \left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}} \right)^{p/2} \times \left\{ \frac{1}{2} |B|^2 \{ 6\bar{n}(\bar{n}+1)+1 \} I_p(2S(\bar{n}(\bar{n}+1)))^{1/2} + (C^2 - |B|^2(2\bar{n}+1)) (\bar{n}(\bar{n}+1))^{1/2} [I_{p+1}(2S(\bar{n}(\bar{n}+1)))^{1/2} + I_{p-1}(2S(\bar{n}(\bar{n}+1)))^{1/2}] + \frac{1}{2} |B|^2 \bar{n}(\bar{n}+1) [I_{p+2}(2S(\bar{n}(\bar{n}+1)))^{1/2} + I_{p-2}(2S(\bar{n}(\bar{n}+1)))^{1/2}] \right\}, \quad (8)$$

ここで、

$$p = \Delta E / \hbar \bar{\omega}, \quad S = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \Delta_{\kappa}^2, \quad C^2 = \sum_{\kappa} |A_{\kappa fi}|^2, \quad B = \sum_{\kappa} A_{\kappa fi} \Delta_{\kappa}, \quad \bar{n} = \{ \exp(\frac{\hbar \bar{\omega}}{kT}) - 1 \}^{-1}. \quad (9)$$

$A_{\kappa fi}$ は electron-Phonon interaction $\sum_{\mu} A_{\mu}(r) q_{\mu}$ の係数 $A_{\mu}(r)$ の行列要素を表わしている。高温 ($\hbar \bar{\omega} \ll kT$) では3つの $|B|^2$ 項のうちの寄与が消し合い、 C^2 項が主要項となる。

$$W = \frac{\pi \bar{\omega} C^2}{\Delta W^2} \frac{\sqrt{kT}}{\sqrt{\pi S \hbar \bar{\omega}}} \exp\left\{-\frac{(p-S)^2}{4S} \frac{\hbar \bar{\omega}}{kT}\right\}, \quad (10)$$

低温 ($kT \ll \hbar \bar{\omega}$) で一定値を与える。

$$W = \frac{\pi \bar{\omega}}{\Delta W^2} \exp(-S) \left\{ |B|^2 \left(\frac{S^p}{2\Gamma(p+1)} + \frac{S^{p-2}}{2\Gamma(p-1)} \right) + (C^2 - |B|^2) \frac{S^{p-1}}{\Gamma(p)} \right\} \quad (11)$$

Jortner 理論において (8) (10) (11) に相当する表式は、それぞれ次式で与えられる。

$$W = \frac{2\pi J^2}{\hbar^2 \omega} \exp\{-S(2\bar{n}+1)\} \left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{p/2} I_p(2S(\bar{n}(\bar{n}+1))^{1/2}), \quad (12)$$

$$W = \frac{2\pi J^2}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi S \hbar \omega kT}} \exp\left\{-\frac{(p-S)^2}{4S} \frac{\hbar \omega}{kT}\right\}, \quad (13)$$

$$W = \frac{2\pi J^2}{\hbar^2 \omega} \exp(-S) S^p \frac{1}{\Gamma(p+1)}. \quad (14)$$

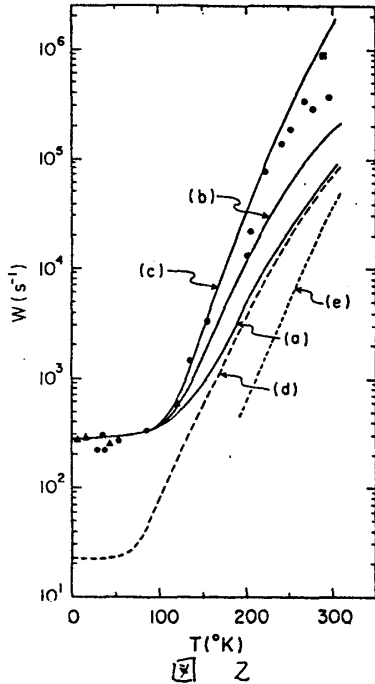


図2は $\hbar\omega$, p , S に適当な parameter 値を推定して (6) 式を数値計算したものを実験値と比較したものである。図2の曲線 (a) は $\hbar\omega=0.05$ eV, $p=2$, $S=20$, $C^2=2|B|^2$, (b) は $\hbar\omega=0.05$ eV, $p=2$, $S=20$, $C^2=10|B|^2$, (c) は $\hbar\omega=0.05$ eV, $p=9$, $S=44$, $C^2=2|B|^2$ に対応している。曲線 (d) は (a) の場合の C^2 -項だけの寄与を示し、曲線 (e) はその高温展開 ((8) 式) を示している。(10) 式を $A \exp(-E/kT)$ として、 H_2O を D_2O におきかえた場合の frequency factor A の isotope 効果をしらべると、われわれの理論の場合 $A_H/A_D = \bar{\omega}_H C_H^2 / \bar{\omega}_D C_D^2 \propto (M_D/M_H)^{1/2}$ となり、Jortner 理論の場合の高温展開式 (13) から、 $A_H/A_D = (S\hbar\omega_H/S\hbar\omega_D)^{-1/2} \propto (M_D/M_H)^{0} = 1$ となり isotope 効果が見られない。isotope 効果の実験は Kihara⁸⁾ らによって行われており、Parson⁹⁾ の解析から $A_H=1.8 \times 10^{11} s^{-1}$, $A_D=1.4 \times 10^{11} s^{-1}$ と評価され、弱い isotope 効果のみられ、筆者らの理論に一つの支持を与えように見える。

- 1) D. DeVault and B. Chance, Biophys. J. 6, 825 (1966).
- 2) J.J. Hopfield, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 3640 (1974).
- 3) J. Jortner, J. Chem. Phys. 64, 4860 (1976).
- 4) N.R. Kestner, J. Logan and J. Jortner, J. Phys. Chem. 78, 2148 (1974).
- 5) to be published.
- 6) R. Kubo, Phys. Rev. 86, 929 (1952).
R. Kubo and Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. 13, 160 (1955).
Y. Toyozawa, Dynamical Processes in Solid State Optics, ed. R. Kubo and H. Kamimura (Benjamin, New York, 1967), p.90.
- 7) S.I. Pekar and M.A. Krivogloz, Trudy Phys. Inst. Acad. Sci. Ukr SSR 4, 37 (1953).
M.A. Krivogloz, JETP 25, 191 (1953).
- 8) T. Kihara and J.A. McCray, Biochim. Biophys. Acta 292, 297 (1973).
- 9) R.E. Blankenship and W.W. Parson, Photosynthesis in Relation to Model Systems (ed. J. Barber) Chapt.3, pp.71-114, Elsevier, North-Holland.